



#4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 54 274.3
Anmeldetag: 02. November 2000
Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Thermoplastische Blends mit verbesserter
Tieftemperaturzähigkeit
IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. September 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

W. Weber

W. Weber

Thermoplastische Blends mit verbesserter Tieftemperaturzähigkeit

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend Acrylnitril/Ethylenpropylen-
5 kautschuk/Styrol(AES)-Harz, und anderen Thermoplasten und diese enthaltende
Formkörper mit verbesserter Zähigkeit im Tieftemperaturbereich.

Es ist bekannt, dass AES-Kautschuke und AES Harze enthaltende Blends witterungs-
beständig sind, deren mechanische Eigenschaften im Tieftemperaturbereich jedoch
10 unbefriedigend sind. Bei Temperaturen unter 0°C werden diese spröde und weisen
unbefriedigende Zähigkeiten auf, dadurch wird ein Einsatz dieser Formmassen bei
tieferen Temperaturen behindert. Insbesondere die Kerbschlagzähigkeit von AES-
Blends im Tieftemperaturbereich ist insbesondere im Vergleich zu Acryl/Bu-
tadien/Styrol (ABS)-Blends schlecht.

15

Die EP-A 0 502 367 betrifft die Herstellung von AES-Propfpolymerisaten und einem
Copolymer, wobei das Copolymer aus 60 bis 76 Gew.-% eines aromatischen Mono-
mers vom Vinyltyp und 40 bis 24 % eines aliphatischen Copolymers enthält. Aufge-
pfropft werden Vinylaromaten und/oder kernsubstituierte Vinylaromaten und Vinyl-
20 cyanide und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester. Diese thermoplastischen Co-
polymere sollen neben den gewünschten guten Eigenschaften bezüglich Ober-
flächenglanz, Wetterfestigkeit und Gleiteigenschaften unter anderem eine gute
Schlagfestigkeit aufweisen.

25 In JP-A 50 109 247 werden Polycarbonatblends mit AES, das 0,1 bis 10 Gew.-%
Paraffinöl enthält, beschrieben. In der JP-A 58 098 354 werden Polycarbonatblends
mit AES und 0,5 bis 20 Gew.-% Weichmachern für Vinylpolymere beschrieben. Es
ist nicht bekannt, dass der Einsatz spezieller Additive, die sich gezielt in der
Weichphase des Blends konzentrieren, bei Polycarbonat-AES-Blends zu einer
30 deutlichen Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, AES-Blends so zu modifizieren, dass sie unter Erhalt der Witterungsbeständigkeit im Tieftemperaturbereich ein verbessertes Eigenschaftsprofil, insbesondere auch verbesserte Kerbschlagzähigkeiten, aufweisen.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Ppropfpolymer-Zusammensetzung auf der Basis von Acrylnitril/ Ethylenpropylenkautschuk/Styrol (AES) und ausgewählten Thermoplasten, wie Polycarbonat, Polyamid oder Polyalkylenterephthalat oder Mischungen hieraus, enthaltend ein Additiv, ausgewählt aus Triglyceriden, aliphatischen gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen und deren
- 10 Gemischen, das sich dadurch auszeichnet, dass es sich gezielt in der Weichphase des Blends konzentriert.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass der Zusatz von entsprechenden Additiven in analogen ABS Blends keinen merkbaren, positiven Effekt bewirkt.

- 15 Überraschend wurde festgestellt, dass der Zusatz von speziellen Additiven, wie Triglyceriden und/oder speziellen Kohlenwasserstoffen, zu AES-Blends und diese enthaltenden Blendgemischen die Weichphase der Blends - ersichtlich in einer Abnahme des G'_{korr} (korrigierter Speichermodul) - vergrößert.

- 20 Insbesondere geeignet sind Additive, die neben der Zunahme der Weichphase im Blend, einen möglichst geringen Einfluss auf den Glasübergang der Matrix haben. Ersichtlich ist dies insbesondere bei einer Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit daraus erhältlicher Formkörper im Tieftemperaturbereich. Die verbesserte Kerbschlagzähigkeit geht einher mit einem deutlich abgesenktem Zäh/Sprödübergang der
- 25 Blends. Die Tieftemperatureigenschaften werden unter Erhalt der wesentlichen Gebrauchseigenschaften verbessert. Insbesondere vorteilhaft und überraschend ist, dass bei den erfindungsgemäßen Additiven keine deutliche Zunahme der Schmelzvolumenflussrate (MVR) der Zusammensetzung wie bei bekannten Weichmachern zu beobachten ist. Die MVR wird im wesentlichen nicht verändert. Der Vergleich der
- 30 MVR einer Probe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit einer Probe, die

sich nur durch das Fehlen des erfindungsgemäß eingesetzten Weichmachers unterscheidet, zeigt, dass die MVR der erfindungsgemäßen Probe höchstens um 9, vorzugsweise höchstens um 6 und in am meisten bevorzugter Weise höchstens um drei Einheiten von einer Probe ohne diesen Weichmacher abweicht. Einheiten im Sinne
 5 der Erfindung sind ganzzahlige MVR-Werte.

Die Änderung der Weichphase kann nach den Formeln (IV) und (V) definiert werden durch das Verhältnis aus dem Speichermodul G' bei Raumtemperatur zu dem Speichermodul G' bei -125°C , normiert auf das Niveau für ABS (1650 MPa)

10

$$G'_{\text{korr}} = \frac{G'(23^\circ\text{C})}{G'(-125^\circ\text{C})} * 1650 \text{ MPa} \quad (\text{IV})$$

$$\Delta\text{Weichphase} = \frac{G'_{\text{korr. ohne Additiv}} * 100}{G'_{\text{korr. mit Additiv}}} - 100 \quad (\text{V})$$

15 Die erfindungsgemäß wirksamen Additive umfassen alle Öle und Additive, die in oben bezeichneter Art die Weichphase der Blends vergrößern. Besonders geeignet sind Triglyceride, aliphatische gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Erfindungsgemäß zu verwendende Triglyceride sind vorzugsweise solche aus höheren Fettsäuren mit 12 bis 35, vorzugsweise 14 bis 30
 20 Kohlenstoffatomen. Die Triglyceride können pflanzliche, tierische und synthetische Fette und Öle sein. Geeignete pflanzliche Öle sind beispielsweise Leinöl, Rizinusöl, Rapsöl, Maisöl und Weizenkeimöl.

Erfindungsgemäß geeignete aliphatische gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind solche mit Molekulargewichten von mindestens etwa 400 und
 25 Gemische derselben. Die Kohlenwasserstoffe können beispielsweise und bevorzugt Molekulargewichte von 300 bis 50.000, besonders bevorzugt 500 bis 30.000, insbesondere 600 bis 10.000 aufweisen. Besonders wirksame Öle haben eine verzweigte Struktur, wobei kurzkettig verzweigte Kohlenwasserstoff-Öle ganz

besonders wirksam sind. Besonders geeignet sind Polybutene oder Polyisobutene, insbesondere dann, wenn sie sich durch einen hohen Gehalt, vorzugsweise >50 %, insbesondere >60 % bezogen auf die Endgruppen, an Vinylidenendgruppen auszeichnen.

5

Erfindungsgemäß geeignet sind ferner niedermolekulare EPDM-Öle. Niedermolekulare EPDM-Öle sind insbesondere solche mit Molekulargewichten von 1.000 bis 30.000, vorzugsweise 5.000 bis 10.000 und deren Gemische. Besonders bevorzugt sind EPDM-Öle mit Molekulargewichten von etwa 5.600 bis 8.800.

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Additive können in Mengen von 0,1 bis etwa 25 Gew.-%, beispielsweise etwa 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Blends eingesetzt werden.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Propfpolymerisate sind solche mit EP(D)M-Kautschuken als Pfropfgrundlage. Die Glasstemperatur solcher Kautschuke kann -40 bis -60°C betragen, sie haben nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, beispielsweise weniger als 20 je 1000 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien mindestens ein Ethylen und Propylen enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisat mit vorzugsweise einer nur geringen Anzahl an Doppelbindungen genannt, insoweit wird verwiesen auf die EP-A 163 411 und 244 857. Letztere werden durch Polymerisation von mindestens 30 Gew.% Ethylen, mindestens etwa 30 Gew.-% α -Olefin, wie z.B. Propylen, 1-Buten, Octen, Hexen und gegebenenfalls 0,5 bis 15 Gew.-% einer nicht-konjugierten diolefinischen Komponente hergestellt. Als Terkomponente werden in der Regel Diolefine mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen wie 5-Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien eingesetzt. Geeignet sind ferner Polyalylenamere wie Polypentamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder deren Gemische. Schließlich kommen auch teilhydrierte Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70% Restdoppelbindungen hydriert sind. In der Regel haben EP(D)M-Kautschuke eine Mooney-Viskosität $ML_{1,4}$ (100°C) von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich. Desweiteren können auch

20

25

30

analog den unter dem Handelsnamen Engage angebotene Polyolefinelastomere oder Ethen/Octen-Polyolefine Verwendung finden.

5 Aufgepfropft werden Vinylaromaten und/oder kernsubstituierte Vinylaromaten und Vinylcyanide und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester.

Besonders bevorzugt sind Propfpolymerisate von

- 10 1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- 2) 95 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 20, insbesondere 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Propfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen der Kautschukkomponente < 0°C, vorzugsweise < -20°C, besonders bevorzugt < -40°C auf der Basis von EP(D)M-Kautschuken.
- 15

Die Pfpfropfgrundlage 2) hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 2 µm, besonders bevorzugt 0,15 bis 1 µm.

20 Monomere 1) sind vorzugsweise Gemische aus

- 1.1) 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester wie Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat und
- 25
- 1.2) 1 bis 50, vorzugsweise 40 bis 20 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder Derivate, wie Anhydride und Imide ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid.
- 30

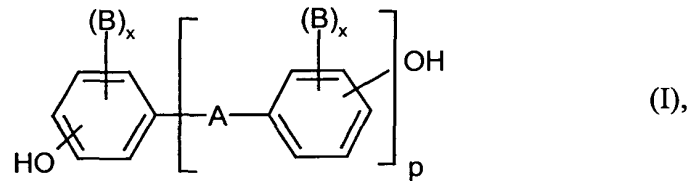
Bevorzugte Monomere 1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere 1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Die Herstellung des Pfropfpolymerisats auf EP(D)M-Basis kann beispielsweise erfolgen, indem eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren in dem Monomerengemisch und gegebenenfalls indifferenten Lösungsmitteln hergestellt wird und durch Radikalstarter wie Azoverbindungen oder Peroxiden bei höheren Temperaturen die Pfropfreaktion durchgeführt wird. Beispielfhaft seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-A 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich in einer Suspension entsprechend der US-A 4 202 948 oder in Masse zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisat-Zusammensetzungen können aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate, enthalten. Diese sind literaturbekannt und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-A 3 077 934) oder WO 00/26275.

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate kann erfolgen durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



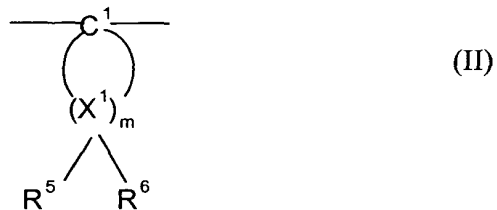
5

wobei

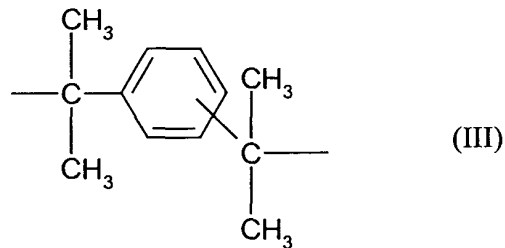
10

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



15



20

B jeweils C₁-C₁₂Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

5

R^5 und R^6 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X^1 Kohlenstoff und

10

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X^1 , R^5 und R^6 gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-
15 (hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
25 Derivate wie 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Die Diphenole können einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate oder Polyester-carbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol.

- 5 Die Menge des Kettenabbrechers beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

10 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittel-molekulargewichte (M_w), gemessen durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung, von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000. Es können auch Mischungen aus Polycarbonaten mit verschiedenen Molekulargewichten eingesetzt werden.

15 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate oder Polyester-carbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise sol-
20 chen mit drei und mehr phenolischen Gruppen. Als Verzweigungsmittel können bei-
spielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretri-
chlorid, Cyanursäuretrichlorid oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole wie Phloro-
glucin in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwen-
det werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt,
Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden ein-
getragen werden.

25

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol%, bezogen auf die Molsummen an Di-
30 phenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

- 15 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im
- 20 Polykondensat vorliegen.

- Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32, gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml
- 25 Methylenchlorid-Lösung bei 25°C.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen Blend-Zusammensetzungen können weiterhin auch Polyalkylenterephthalate, wie sie beispielsweise in WO 0 029 476 beschrieben sind, ent-

halten. Bevorzugt sind Polyethylen- oder Polybutylenterephthalate oder Mischungen hieraus.

Die erfindungsgemäßen Blend-Zusammensetzungen können weitere für Blends
5 sowie aromatische Polycarbonate bekannte Zusätze wie wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Nukleiermittel, Flammschutzmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente sowie elektrisch leitfähige Additive, z.B. Polyanilin oder Nanotubes, enthalten.

10

Phosphorhaltige Flammschutzmittel im erfindungsgemäßen Sinne sind besonders bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser
15 Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

20

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie
30 Melamin genannt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in den üblichen Vorrichtungen, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzkomponiert oder schmelzextrudiert. Die einzelnen Komponenten können nacheinander oder gleichzeitig zugemischt werden. Die erfindungsgemäßen Formkörper können durch Extrusion oder Spritzguss hergestellt werden.

Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise Anwendungen im Außeneinsatz, z.B. Fensterteile, Klimaanlage, Wassertanks, Automobilaußenteile, Gärtengeräte, Gehäuseteile für Haushaltsgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Kfz-Teile. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben. Die erfindungsgemäßen Formmassen sind ferner geeignet zur Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Weitere Anwendungen sind möglich

als Dateitechnikgeräte: Telekommunikationsgeräte wie Telefongeräte und Telefaxe, Computer, Drucker, Scanner, Plotter, Monitor, Tastatur, Schreibmaschine, Diktiergeräte, usw.,

als Elektrogeräte: Netzteile, Ladegeräte, Kleintransformatoren für Computer und Unterhaltungselektronik, Niederspannungstransformatoren, usw.,

als Gartengeräte: Gartenmöbel, Rasenmähergehäuse, Rohre und Gehäuse für Gartenbewässerung, Gartenhäuser, Laubsauger, Schredder, Häcksler, Spritzgeräte usw.,

im Möbelbereich: Arbeitsplatten, Möbellamine, Rolladenelemente, Büromöbel, Tische, Stühle, Sessel, Schränke, Regale, Türelemente, Fensterelemente, Bettkästen usw.,

- 5 als Sport-/Spielgeräte: Spielfahrzeuge, Sitzflächen, Pedale, Sportgeräte, Fahrräder, Tischtennisplatte, Heimtrainer, Golf-Caddys, Snow boards, Bootsassenteile, Campingartikel, Strandkörbe usw.,

- 10 im Bausektor innen/außen: Hausverkleidung, Profilleiste, Rohre, Kabel, Rolladenelemente, Briefkästen, Lampengehäuse, Dachziegel, Fliesen, Trennwände, Kabelkanäle, Fußbodenleiste, Steckdosen usw.

- 15 im Bereich der Kfz/Schienenfahrzeuge: Wand-, Decken-Verkleidungen, Sitzschalen, Sitze, Bänke, Tische, Gepäckablagen, Radkappen, Heckspoiler, Kotflügel, Heckklappen, Motorhauben, Seitenteile usw.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

- 5 Es werden Polycarbonat/AES bzw. Polyamid/AES Blends der folgenden Zusammensetzung als Basismaterial zur Durchführung von Prüfungen hergestellt:

PC/AES-Blends (Basismaterial A)

- 10 57 Gew.-Teile Polycarbonat
25 Gew.-Teile SAN-1
18 Gew.-Teile AES-Blend (Blendex® WX 270 Ube Cycon Ltd, Tokio, Japan
bzw. Royaltuf® 372, Uniroyal, Großbritannien bzw. AES 665,
Techno Polymers, Tokio, Japan)
15 0,9 Gew.-Teile übliche Additive, wie z. B. Entformungsmittel, Antioxidantien

PA/AES-Blends (Basismaterial B)

- 44 Gew. Teile Polyamid (Durethan B29, Bayer AG)
20 23 Gew. Teile SAN-2
27 Gew.-Teile AES-Blend (Blendex® WX 270 Ube Cycon Ltd, Tokio, Japan oder
Royaltuf® 372, Uniroyal, Großbritannien bzw. AES 665, Techno
Polymers, Tokio, Japan)
25 7,5 Gew.-Teile übliche Additive, wie z. B. Entformungsmittel, Antioxidantien,
Verträglichkeitsvermittler

Polycarbonat:

Lineares Polycarbonat auf Basis Bishenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,272, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

SAN-1:

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

SAN-2:

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,75 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Proben des Basismaterials A bzw. B werden 1, 5 bzw. 10 Gew.-Teile Maiskeimöl, 5 Gew.-Teile Napvis® D2, D5 beziehungsweise D07 (BP Amoco Chemicals Lavera, Frankreich) und 5 Gew.-Teile Poly R® 10 (Pitco Industrigs N.V., Niederlande) zugesetzt.

Als Vergleich werden herangezogen ein PC/AES bzw. PA/AES-Blend ohne ein entsprechendes Additiv sowie PC/AES-Blends mit Zusätzen von 5 Gew.-Teilen Admoll® D0 und 5 Gew.-Teilen Oppanol® B200 (jeweils BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland).

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Untersucht wird an Formkörpern aus den erhaltenen Materialien die Kerbschlagzähigkeit bei 23°C und bei tiefen Temperaturen inklusive des Zäh/Sprödübergangs (Steilabfall) und die Melt-Volume-Rate. Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf das Weichphasenvolumen wird in einer dem Fachmann bekannten Art der Speichermodul G' durch eine dynamisch-mechanische Analyse bestimmt. Aus dem Verhältnis des Speichermoduls bei Raumtemperatur zu dem Speichermodul bei -125°C normiert auf das Niveau für ABS (1650 MPa) kann nach Formel (IV) und (V) ein Maß für die Änderung der Weichphase definiert werden:

$$G'_{\text{korr}} = \frac{G'(23^\circ\text{C})}{G'(-125^\circ\text{C})} * 1650 \text{ MPa} \quad (\text{IV})$$

$$\Delta \text{Weichphase} = \frac{G'_{\text{korr. ohne Additiv}} * 100}{G'_{\text{korr. mit Additiv}}} - 100 \quad (\text{V})$$

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1A durchgeführt. Entsprechend wird die kritische Temperatur, die Temperatur unterhalb derer statt einem zähen Bruchverhalten ein sprödes Bruchverhalten auftritt, bestimmt. Die Melt-Volume-Rate gibt das Volumen der Blends an, das in 10 Minuten bei einer bestimmten Temperatur und unter einer bestimmten Belastung durch eine Düse mit festgelegter Größe fließt. Die Schmelzvolumenfließrate (MVR) wird nach ISO 1133 bei 260°C und 5kg Auflagegewicht bestimmt.

In den Tabellen 1, 2, 3 und 4 sind die Prüfergebnisse wiedergegeben. Diese Ergebnisse zeigen eine deutliche Senkung der kritischen Temperatur (Zäh/Sprödübergang), ohne mechanische Eigenschaften wie die Kerbschlagzähigkeit zu beeinträchtigen. Außerdem lässt sich die Zunahme der Weichphasenvolumina mit dem Verschieben des Steilabfalls zu tiefen Temperaturen hin gut korrelieren. Auffällig ist, dass bei den erfindungsgemäßen Additiven keine deutliche Zunahme des MVR zu beobachten ist, wie er für den dem bekannten Stand der Technik entsprechenden Weichmachern entspräche.

Die Beispiele in den Tabellen 1 bis 3 enthalten das Basismaterial A, die Beispiele in Tabelle 4 Basismaterial B.

Tabelle 1	Vergleich 1 (18 Gew.-Teile WX270)	Vergleich 1 (18 Gew.-Teile Royaltuf®372)	1 Gew.-Teil Maiskeimöl (18 Gew.-Teile Royaltuf®372)	5 Gew.-Teile Maiskeimöl (18 Gew.-Teile Royaltuf®372)	5 Gew.-Teile Maiskeimöl (18 Gew.-Teile WX270)	10 Gew.-Teile Maiskeimöl (18 Gew.-Teile Royaltuf®372)	10 Gew.-Teile Maiskeimöl (18 Gew.-Teile WX270)
a_k IZOD 23°C [kJ/m²]	47	44	48	41	84	42	47
Zäh/Spröd- Übergang	-15	-5	-5	-25	-25	-25	-50
MVR 260°C/5kg [ml/10min]	10	8	12	16	12	22	13
Δ Weichphase	0	0	+1%	+1%	+2%	+0,5 %	+6,9 %

In Tabelle 2 und 3 sind alle Versuche mit 18 Gew.-Teilen WX270 durchgeführt.

Tabelle 2	Vergleich 1 ohne Zusatz	5 Gew.-Teile NAPVIS® D2	5 Gew.-Teile NAPVIS® D5	5 Gew.-Teile NAPVIS® D07	5 Gew.-Teile Poly®10	Vergleich 2 5 Gew.-Teile Admoll D0	Vergleich 3 5 Gew.-Teile Oppanol B200
a_k IZOD 23°C [kJ/m²]	47	96	87	84	64	40	45
Zäh/Spröd- Übergang	-15	-15	-25	-25	-25	-10	+10
MVR 260°C/5kg [ml/10min]	10	10	10	11	8	23	9
Δ Weichphase	0	-7%	+3%	+3%	+28,4 %	-12%	-20%

Tabelle 3	Vergleich 1 (18 Gew. Teile WX270)	5 Gew. Teile Trilene®67 (18 Gew. Teile WX270)	5 Gew. Teile Trilene CP80 (18 Gew. Teile WX270)	5 Gew. Teile Trilene 67 (18 Gew. Teile Royaltuf 372)	5 Gew. Teile Trilene CP68 (18 Gew. Teile Royaltuf 372)
a_k IZOD 23°C [kJ/m²]	47	65	68	51	57
Zäh/Spröd- Übergang	-15	-15	-15	-25	-25
MVR 260°C/5kg [ml/10min]	10	11	12	11	14
Δ Weichphase	0	+ 8%	+ 9%	+ 20%	+ 19%

Tabelle 4: PA/ AES	Vergleich 1 (ohne Additiv)	5 Gew.-Teile Poly10	5 Gew.-Teil Maiskeimöl
a_k IZOD 23°C [kJ/m²]	65	73	73
Zäh/Spröd- Übergang	-10	-25	-25
MVR 260°C/5kg [ml/10min]	4,3	3,1	3,9
Δ Weichphase	0	+18%	+11%

Patentansprüche

1. Pfropfpolymer-Zusammensetzung auf der Basis von Acrylnitril/Ethylenpropylenkautschuk/Styrol (AES), enthaltend ein Additiv, das den Weichphasenanteil gemäß Formel (V)

$$\Delta \text{Weichphase} = \frac{G'_{\text{ohne Additiv}}}{G'_{\text{mit Additiv}}} \cdot 100 - 100 \quad (\text{V})$$

in der Zusammensetzung gezielt erhöht.

10

2. Pfropfpolymer-Zusammensetzung auf der Basis von Acrylnitril/Ethylenpropylenkautschuk/Styrol (AES), enthaltend ein Additiv, ausgewählt aus Triglyceriden, aliphatischen gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen.

15

3. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Schmelzvolumenfließrate (MVR) um höchstens neun Einheiten von einer entsprechenden Zusammensetzung ohne das Additiv abweicht.

20

4. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Triglycerid eine höhere Fettsäure mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch solcher höheren Fettsäuren ist.

25

5. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Additiv ein Kohlenwasserstoff mit Molekulargewichten von etwa 300 bis 50.000 oder eine Mischung von Kohlenwasserstoffen ist.

30

6. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Kohlenwasserstoff ein Ethylenpropylen-terpolymer (EPDM)-Öl mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000 ist.

7. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitere Polymere ausgewählt mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyamid, Polyalkylen-
5 terephthalate, Copolymere und Schlagzähmodifikatoren enthält.
8. Pfropfpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 7, enthaltend ein Copoly-
merisat aus 50 bis 99 Gewichtsteilen Vinylaromaten und/oder kernsub-
stituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylsäure(C₁-C₈)alkylester und 1 bis
10 50 Gewichtsteilen Vinylcyaniden und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester
und/oder Anhydriden und/oder Imiden ungesättigter Carbonsäuren.
9. Formkörper, enthaltend eine Pfropfpolymerisat-Zusammensetzung nach
einem der Ansprüche 1 bis 8.
15
10. Formkörper nach Anspruch 9, der mineralische Füllstoffe enthält.
11. Verwendung von Additiven zur Erhöhung des Weichphasenanteils gemäß
Formel (V)

20

$$\Delta \text{Weichphase} = \frac{G'_{\text{ohne Additiv}} * 100}{G'_{\text{mit Additiv}} - 100} \quad (\text{V})$$

in Pfropfpolymer-Zusammensetzungen auf der Basis von Acryl-
nitril/Ethylenpropylkautschuk/Styrol.

Thermoplastische Blends mit verbesserter Tieftemperaturzähigkeit

Z u s a m m e n f a s s u n g

Eine Pfropfpolymer-Zusammensetzung auf der Basis von Acrylnitril/Ethylenpropylenkautschuk/Styrol (AES) mit einem den Weichphasenanteil in der Zusammensetzung gezielt erhöhenden Additiv ermöglicht Formkörper mit verbesserter Zähigkeit im Tieftemperaturbereich, wobei durch das zuvor genannte Additiv die Schmelzvolumenfließrate im wesentlichen nicht verändert wird.